

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96392

REQUERENTE: EXXON CHEMICAL PATENTS INC., norte-americana,
estabelecida em 5200 Bayway Drive, Baytown,
Texas 77250, Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADORES
IÔNICOS EM SUPORTES PARA POLIMERIZAÇÃO DE
OLEFINAS.

INVENTORES: Gregory George Hlatky, David Jonathan upton e
Woward William Turner.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América de 2 de
Janeiro de 1990 sob o número de série 459.921

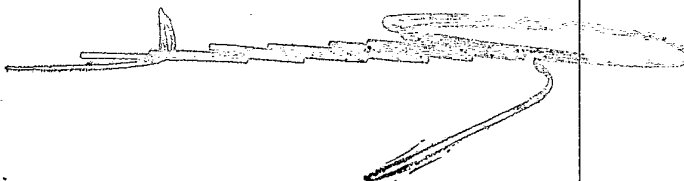
Descrição referente à patente de invenção de EXXON CHEMICAL PATENTS INC., norte-americana, industrial e comercial, estabelecida em 5200 Bayway Drive, Baytown, Texas 77250, Estados Unidos da América, (inventores: Gregory George Hlatky, David Jonathan Upton e Howard William Turner, residentes nos E.U.A.), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADORES IÔNICOS EM SUPORTES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS"

D E S C R I Ç Ã O

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. ÂMBITO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a catalisadores em suporte para a polimerização de olefinas incluindo a polimerização em fase gasosa ou pastosa de olefinas, diolefinas, olefinas cíclicas e monômeros acetilenicamente insaturados. Estes catalisadores, que podem ser suportados em suportes de catalisadores conhecidos, incluem um composto metalloceno de um metal do grupo IV-B e um composto ativador iônico. Embora a variante homogênea deste sistema de catalisadores tenha sido anteriormente descrita na série Norte Americana co-pendente Nº 133.480, uma forma suportada do sistema de catalisadores não foi ainda produzida. O catalisador em suporte, adequado, para utilização na polimerização de olefinas em fase gasosa ou pastosa, proporciona um



produto polímero que possui uma distribuição de tamanho de partícula mais apertada e uma densidade específica mais elevada do que o que se obtém com um sistema de catalisador homogêneo. Além disso, a utilização de catalisadores em suporte na fase gasosa origina incrustações no reactor muito reduzidas quando comparadas com a variante não suportada ou homogênea. Utilizando suportes de tamanho adequado, o sistema de catalisador pode utilizar-se em solução e em processo de polimerização de pressão elevada.

2. ANTECEDENTES

Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta para a polimerização de olefinas são bem conhecidos. Os sistemas do tipo tradicional Ziegler-Natta incluem um halogeneto de metal activado a uma espécie catalisadora por reacção com um catalisador de alquil-metal, particularmente, um catalisador alquil-alumínio. A activação destes catalisadores Ziegler-Natta tradicionais geram uma variedade de locais diferentes. Como uma consequência desta não uniformidade dos locais activos, os catalisadores produzem produtos polímeros de distribuição de peso molecular muito ampla (MWD). Além disso, o produto copolímero apresenta uma distribuição de composições (CD) muito larga, incorporação de comónómeros e distribuição de sequência em bloco deficientes. Recentemente verificou-se que os catalisadores activos se formam quando um composto bis(ciclo-pentadienilo) de metais do Grupo IV_B, em particular, zircónio e háfnio, é activado por um alumoxano. O catalisador metaloceno-alumoxano homogêneo ou em suporte possui, geralmente, actividade elevada e são mais versáteis do que os catalisadores Ziegler-Natta convencionais porque podem ser eficazmente utilizados para produzir uma variedade de produtos de polímeros incluindo, por exemplo, polietileno de elevada densidade linear (HDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), copolímeros etileno-propileno (EP), polipropileno não cristalino e polipropileno cristalino. O catalisador metaloceno-alumoxano

proporciona também vantagens significativas relativamente ao catalisador Ziegler-Natta tradicional uma vez que é susceptível de produzir polímeros com um MWD apertado.

Embora os catalisadores metalloceno-alumoxano proporcionem vantagens significativas relativamente aos catalisadores Ziegler-Natta tradicionais, possuem limitações na sua aplicação prática comercial. Estas limitações incluem o custo relativamente elevado do catalisador alumoxano. O alumoxano é também sensível ao ar difícil de manipular. Além disso, os catalisadores de metalloceno-alumoxano embora produzindo um produto polímero de MWD apertado possuem uma capacidade limitada para produzir polímeros de peso molecular elevado ou polímeros possuindo um elevado conteúdo em comonomeros.

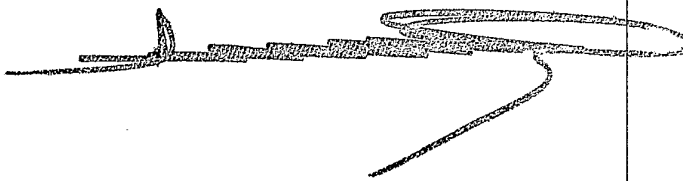
O pedido de Patente Norte Americana co-pendente série Nº 133.480, também publicado como Pedido de Patente Europeia Nº 277.004, que é aqui incorporado como referência, descreve um outro avanço nos catalisadores metalloceno: um novo catalisador metalloceno que não necessita de um alquil-alumínio ou um alumoxano como um activador. O catalisador metalloceno do grupo IV-B prepara-se como um produto de reacção de um composto metalloceno de metais do Grupo IV-B e de um composto activador iónico. O activador iónico é constituído por um catião o qual reagirá irreversivelmente com pelo menos um ligando contido no metalloceno metálico do grupo IV-B e um anião instável, volumoso, que é um complexo de coordenação único possuindo uma pluralidade de radicais lipofílicos coordenados de forma covalente com e protegendo um átomo de metal de metalóide suportando uma carga central, sendo o tamanho do referido anião tal que, depois, da referida reacção do protão doado pelo catião activador com um substituinte susceptível de reagir com o protão de um composto bis(ciclo-pentadienilo) de metal do Grupo IV-B para formar um catião metálico do grupo IV-B, o anião do activador é estereo impedindo a partir da coordenação covalente com o catião do metal do grupo IV-B. Assim, como descrito no pedido co-pendente, forma-se uma espécie catalítica activa de

metaloceno, nomeadamente, um par iónico constituído por um catião de metal da transição metalloceno emparelhado com um anião não coordenado do componente activador.

O novo sistema catalisador de metalloceno (daqui em diante referido como um "catalisador metalloceno iónico") elimina a necessidade de um activador alumoxano caro. O catalisador metalloceno iónico proporciona também outras vantagens relativamente aos catalisadores metalloceno-alumoxano, tais como, permitir a produção de produtos de poliolefinas de MWD apertado e de peso molecular médio significativamente mais elevado, para velocidades mais elevadas de actividade catalítica, ao mesmo tempo que também permite melhor incorporação de co-monómeros e o controlo da cadeia terminal do polímero.

O novo sistema iónico de pedido copendente é, contudo, um catalisador homogéneo e, em geral, não pode ser utilizado na prática para a polimerização em fase gasosa. A utilização de um catalisador em suporte proporciona a possibilidade de compatibilidade com a fase gasosa. O controlo de distribuição do tamanho de partícula do produto polimérico no processo de polimerização elimina ou reduz a extensão de incrustações no reactor.

Os catalisadores em suporte para a polimerização de olefinas são bem conhecidos na especialidade. Esses catalisadores proporcionam entre outras, as vantagens de serem utilizáveis em reactores de fase gasosa ou pastosa permitindo o controlo do tamanho de partícula do polímero e, assim, o controlo da densidade específica do produto. Os reactores de fase gasosa eliminam também a necessidade de um solvente e equipamento para o manuseamento e a separação do solvente. Contudo, os catalisadores em suporte, de polimerização de olefinas Ziegler-Natta conhecidos apresentam também desvantagens que incluem uma MWD e distribuição de composição (CD) ampla, incorporação deficiente de comonomeros, distribuição de sequência fraca e, nos casos de



catalisadores de actividade mais baixa, a necessidade de uma fase de remoção de cinzas do produto.

Os catalisadores metalloceno-alumoxano de polimerização de olefinas estão descritos na Patente Norte Americana Nº 4.701.432. Estes catalisadores metalloceno-alumoxano em suporte obtêm-se por reacção de um metalloceno e de um alumoxano na presença de um material de suporte sólido. O catalisador em suporte pode depois utilizar-se como um componente catalisador sózinho ou pode utilizar-se em combinação com um co-catalisador organo-metálico. Contudo os catalisadores metalloceno-alumoxano, em suporte, produzem ainda polímeros de peso molecular geralmente baixo e incorporação de co-monómeros inferior a desejada para determinadas aplicações.

É desejável proporcionar um catalisador em suporte para a polimerização de olefinas em fase gasosa ou pastosa que elimina a necessidade de um co-catalisador de alumoxano ou de alquil-alumínio.

É ainda desejável que tal catalisador em suporte seja susceptível de proporcionar um produto polímero que possua um peso molecular elevado, MWD e CD apertados, boa incorporação de co-monómeros, boa distribuição de sequência, densidade específica elevada e tamanho de partícula controlado para facilidade de remoção do reactor.

RESUMO

A presente invenção proporciona um catalisador metalloceno iónico, em suporte, que é adequado para utilização na polimerização de olefinas incluindo a polimerização de fase gasosa ou pastosa de olefinas. Os catalisadores heterogêneos tal como os seus semelhantes homogêneos descritos no Pedido de Patente Europeu Nº 277.004, permitem a produção de poli-olefinas de peso molecular elevado e de distribuição de peso molecular apertada (MWD) a

velocidades elevadas. Além disso, os produtos poli-olefinas dos catalisadores em suporte possuem uma distribuição de composição (CD) mais apertada e uma distribuição em sequência de co-monomeros aperfeiçoada em comparação com os produtos dos catalisadores Ziegler-Natta em suporte convencionais da técnica anterior.

A possibilidade de produzir um catalisador em suporte foi surpreendente uma vez que tinha sido previsto que a reacção de catalisadores iónicos como descrito no pedido copendente, com uma base de Lewis tal como está presente numa superfície de um óxido de metal originava a desactivação do catalisador. Esta invenção é assim ainda mais surpreendente uma vez que o alquil-alumínio não está presente durante a preparação do catalisador e, além disso, o produto polímero é semelhante ao obtido com o catalisador não suportado.

O catalisador metalloceno iónico em suporte desta invenção inclui o catalisador metalloceno iónico e um material de suporte adequado. O componente metalloceno do catalisador metalloceno iónico pode ser seleccionado de um derivado bis(ciclo-pentadienilo) de um composto de um metal do grupo IV-B (Tabela Periódica de Elementos, publicada e registada por CRC Press, Inc., 1984) contendo, pelo menos, um ligando que se combina com um componente activador ou, pelo menos, com uma sua porção tal como uma sua porção catião. O componente activador é um composto iónico constituído por um catião que reage de forma irreversível com, pelo menos, um ligante contido no composto metálico do grupo IV-B (componente metalloceno) e com um anião que é um complexo de coordenação único constituído por uma pluralidade de radicais lipofílicos coordenados de forma covalente com e protegendo um átomo de metal ou de um metalóide suportando uma carga central, anião que é volumoso, e instável para qualquer reacção que envolva o catião do componente activador. O metalóide ou metal que suporta a carga pode ser qualquer metal ou metalóide susceptível de formar um complexo de



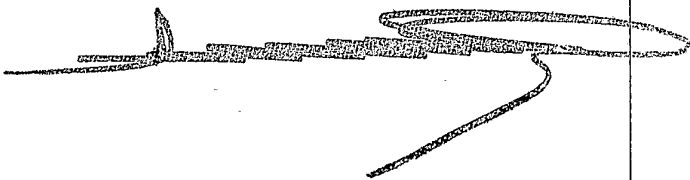
coordenação que não é hidrolisado em soluções aquosas. Depois da combinação do componente metaloceno e do componente activador, o catião do componente activador, reage com um dos ligandos do componente metaloceno, gerando assim um par de iões, constituído por um catião metálico do grupo IV-B com um número de coordenação formal de 3 e uma valência de + 4 e o anião atrás referido, anião esse que é compatível com, e não coordenado relativamente ao catião metálico formado a partir do componente metaloceno. O anião do composto activador deve ser susceptível de estabilizar o complexo do catião do metal do grupo IV-B sem interferir com a capacidade do catião do metal do grupo IV-B ou do seu produto de decomposição para funcionar como um catalisador e deve ser suficientemente instável para permitir o deslocamento por uma olefina, diolefina ou monómero acetilenicamente insaturado durante a polimerização.

O catalisador iónico metaloceno ou os seus componentes são postos em contacto com um material de suporte sólido inorgânico ou orgânico, térmica ou quimicamente desidratado antes de tal contacto, para formar o catalisador metaloceno iónico desta invenção.

O método para a preparação deste catalisador iónico em suporte inclui os passos de

(a) combinação, num solvente ou diluente de:

- (i) pelo menos um componente metaloceno constituído por um composto de bis(ciclo-pentadienilo) metal contendo, pelo menos, um ligando hidrolisável, sendo o referido metal seleccionado dos metais do grupo IV-B.
- (ii) pelo menos um componente activador constituído por um catião o qual reagirá irreversivelmente com um ligando contido no metaloceno e um anião, sendo o referido anião um complexo de coordenação único constituído por uma pluralidade de radicais lipofílicos coordenados de forma covalente com e protegendo um átomo de um metal ou de um metalóide suportando uma carga central, sendo o referido anião volumoso, instável e



susceptível de estabilizar o catião de metal formado como um resultado da reacção entre os dois, e

(iii) o material de suporte de catalisador suspenso no solvente adequado, e

(b) recuperação de um produto catalisador em suporte como um sólido ou pasta de fluxo livre

O catalisador em suporte desta invenção polimeriza olefinas, di-olefinas e ou monómeros acetilénicamente insaturados sózinhos ou em combinação com outras olefinas e/ou outros monómeros insaturados em reacção de fase líquida, pastosa ou gasosa.

Em geral, os catalisadores podem ser seleccionados por forma a produzirem produtos de polímeros que sejam livres de determinados elementos vestígio, geralmente, encontrados nos polímeros produzidos com catalisadores do tipo Ziegler-Natta, tais como, alumínio, magnésio, cloro e análogos. Os produtos polímero produzidos com os catalisadores desta invenção devem, assim, possuir uma gama mais ampla de aplicações do que os polímeros produzidos com os catalisadores tipo Ziegler-Natta convencionais contendo um alquil-metal, tal como, alquil-alumínio, ou os catalisadores metaluceno-alumoxano.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

A presente invenção refere-se a catalisadores em suporte adequados para utilização em vários processos de polimerização incluindo a polimerização em fase gasosa ou pastosa de olefinas. Os catalisadores heterogéneos incluem o metaloceno dos metais de transição do grupo IV-B, um composto activador iónico e um suporte de catalisador. O Pedido de Patente Europeu EP 277.004 incorporado como referência, descreve a variante homogénea do catalisador metaloceno iónico do grupo IV-B que é preparado como o

produto de reacção de um composto metalloceno de metais de grupo IV-B e um composto activador iónico.

O COMPONENTE METALOCENO

Os compostos dos metais do grupo IV-B, particularmente, os compostos de titânio, zircónio e háfnio, adequados como o primeiro composto, no sistema de catalisador metalloceno iónico utilizado no processo desta invenção são os derivados bis(ciclo-pentadienilo) de titânio, zircónio ou háfnio. Em geral, tais compostos adequados de titânio, zircónio ou háfnio podem ser representados pelas fórmulas gerais seguintes:

1. $(A-Cp)MX_1X_2$
2. $(A-Cp)\overline{MX'_1X'_2}$
3. $(A-Cp)ML$
4. $(Cp^*)(CpR)\overline{MX_1}$

em que:

M representa um metal seleccionado do grupo constituido por titânio (Ti), zircónio (Zr) e háfnio (Hf); (A-Cp) representa (Cp)(Cp*) ou Cp-A'-Cp* e Cp e Cp* representam radicais ciclopentadienilo não substituídos iguais ou diferentes, e em que A' representa um grupo ligação, por ponte covalente contendo um elemento do grupo IV-A; L representa uma olefina, di-olefina ou o ligando arino; X1 e X2 são, independentemente, seleccionados do grupo constituido por radicais hidreto, radicais hidrocarbilo possuindo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, radicais hidrocarbilo substituídos, em que um ou mais átomos de hidrogénio são substituídos por 1 átomo de halogéneo, possuindo de um a aproximadamente 20 átomos de carbono, radicais organometalóides constituídos por um elemento do grupo IV-A em que

cada um dos substituintes hidrocarbilo contidos na porção organo do referido organo-metalóide, contém, independentemente, de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono e análogos; X'2 e X'1 são juntos e ligados ao átomo de metal para formar um metalaciclo, em que o metal, X'1 e X'2, forma um anel hidrocarbocíclico contendo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; e R representa um substituinte, de preferência um substituinte hidrocarbilo, possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, em um dos radicais ciclo-pentadienilo que está também ligado ao átomo do metal. Cada átomo de carbono no radical ciclo-pentadienilo pode ser, independentemente, não substituído ou substituído com radicais iguais ou diferentes selecionados do grupo constituído por radicais hidrocarbilo, radicais hidrocarbilo substituído em que um ou mais átomos de hidrogénio é substituído por um átomo de halogéneo, radicais metalóides substituídos com hidrocarbilo, em que o metalóide é selecionado do grupo IV-A da Tabela Periódica de Elementos, radicais de halogéneo e análogos. Os radicais hidrocarbilo e hidrocarbilo substituído adequados que podem substituir, pelo menos, um átomo de hidrogénio num radicalciclo-pentadienilo contêm de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono e incluem radicais alquilo lineares ou ramificados, radicais hidrocarboneto cíclicos, radicais hidrocarbonetos cíclicos substituídos com alquilo, radicais aromáticos e radicais aromáticos substituídos com alquilo. Da mesma forma, e quando X1 e/ou X2 representam um radical hidrocarbilo ou hidrocarbilo substituído, cada um pode, independentemente, conter de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono e ser um radical alquilo linear ou ramificado, um radical hidrocarbilo cíclico, um radical hidrocarbilo cíclico substituído com alquilo, um radical aromático ou um radical aromático substituído com alquilo. Os radicais organo-metalóides adequados incluem radicais organo-metalóides, mono-, di- e tri-substituídos de elementos do grupo IV-A em que cada um dos grupos hidrocarbilo contêm de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Os radicais organo-metalóides adequados incluem tri-métil-si-

lilo, tri-etil-sililo, etil-di-métíl-sililo, métíl-di-etil-sililotri-fenil-germilo, tri-métíl-germilo, e análogos.

Os exemplos ilustrativos, mas não limitantes dos compostos bis(ciclo-pentadienil)zircónio que se podem utilizar na preparação são:

di-hidreto de (etil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(etil-ciclo-pentadienil) zircónio;

di-hidreto de (propil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(propil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (n-butil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis (n-butil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (t-butil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(t-butil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (ciclo-hexil-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(ciclo-hexil-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (benzil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(benzil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (di-fenil-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(di-fenil-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio; e análogos;

compostos

(poli-hidrocarbíl-substituído com ciclo-pentadienil)zircónio tais como

(di-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(di-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio-di-métilo;

(tri-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio-di-métilo;

(tetra-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tetra-métal-ciclo-pentadienil)zircónio-di-métalo;

(per-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(per-métal-ciclo-pentadienil)zircónio-di-métalo;

(etil-tetra-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(etil-tetra-métal-ciclo-pentadienil)zircónio-di-métalo;

(indenil)(ciclo-pentadienil) e bis(indenil)zircónio-di-métalo;

di-hidreto de (di-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(di-métal-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (tri(métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métal-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (tetra-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tetra-métal-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (per-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(per-métal-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (etil-tetra-métal-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(etil-tetra-métal-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (indenil)(ciclo-pentadienil) e bis(indenil)zircónio;

di-hidreto de (propil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(propil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (n-butil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(n-butil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (t-butil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(t-butil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (ciclo-hexil-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(ciclo-hexil-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (benzil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(benzil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (di-fenil-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(di-fenil-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio; e compostos análogos;

compostos

(ciclo-pentadienil-substituído-com metal-hidrocarbilo)zircónio tais como

(tri-métíl-silil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-silil-ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo;

(tri-métíl-germil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-germil-ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo;

(tri-métíl-estanho-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-estanho-ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo;

(tri-métíl-chumbo-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-chumbo-ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo

di-hidreto de (tri-métíl-silil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-silil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (tri-métíl-germil-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-germil-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (tri-métíl-estanho-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-métíl-estanho-ciclo-pentadienil)zircónio;

di-hidreto de (tri-métíl-chumbo-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil e bis(tri-métíl-chumbo-ciclo-pentadienil)zircónio; e análogos;

compostos

(ciclo-pentadienilo substituído com halogéneo)zircónio tais como

(tri-fluoro-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-fluoro-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo; di-hidreto de (tri-fluoro-métíl-ciclo-pentadienil)(ciclo-pentadienil) e bis(tri-fluoro-métíl-ciclo-pentadienil)zircónio e análogos;

compostos

bis(ciclo-pentadienilo substituído com sililo)zircónio; tais como bis(ciclo-pentadienil)(tri-métíl-silil)(métíl)zircónio, bis(ciclo-pentadienil)(tri-fenil-silil)(métíl)zircónio, bis(ciclo-pentadienil) [tris(di-metil-silil)silil] (metil) zircónio,

bis(ciclo-pentadienil) [bis(mésítíl)silil] (métíl)zircónio, bis(ciclo-pentadienil)(tri-métíl-silil)(tri-métíl-silil-métíl)zircónio,

bis(ciclo-pentadienil)(tri-métíl-silil-benzil) e análogos;

compostos

(ciclo-pentadienilo ligados em ponte)zircónio tais como

bis(ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo, etileno-

-bis(ciclo-pentadienil)zircónio di-metilo, di-métíl-silil-

-bis(ciclo-pentadienil)zircónio di-métilo, di-hidreto de metileno-

-bis(ciclo-pentadienil)zircónio, di-hidreto de etileno-

-bis(ciclo-pentadienil)zircónio e di-hidreto de di-metil-silil-

-bis(ciclo-pentadienil)zircónio e análogos; zircona-ciclos tais como

bis(penta-métíl-ciclo-pentadienil)zircona-ciclo-butano,

bis(penta-métíl-ciclo-pentadienil)zircona-ciclo-pentano,

bis(penta-métíl-ciclo-pentadienil)zircona-ciclo-indano.

1-bis(ciclo-pentadienil)zircona-3-di-métílsila-ciclo-butano e análogos; olefina, di-olefina e compostos

bis(ciclo-pentadienil)zircónio substit com o ligante arina
tais como

bis(ciclo-pentadienil)(1,3-butadieno)zircónio, bis(ciclo-pen-
tadienil)-(2,3-di-mét il-1,3-butadieno)zircónio,
bis(penta-mét il-ciclo-pentadienil)(benzeno)zircónio e análo-
gos;

compostos

(hidrocarb il)(hidreto)bis(ciclo-pentadienil)zircónio

tais como

(fenil)-(hidreto) bis(penta-mét il-ciclo-pentadienil)zircónio,
(mét il)-(hidreto) bis(penta-mét il-ciclo-pentadienil)zircónio
e análogos;

e compostos bis(ciclo pentadienilo)zircónio em que o substi-
tuinte no radical ciclo-pentadienilo está ligado ao metal,
tais como hidreto de (penta-mét il-ciclo-pentadienil)-

-(tetra-mét il-ciclo-pentadienil-metileno)zircónio;

(penta-mét il-ciclo-pentadienil).

-(tetra-mét il-ciclo-pentadienil-metileno)zircónio fenilo e
análogos.

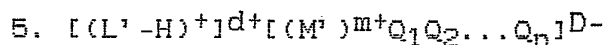
Pode ser feita uma lista semelhante de
compostos (ciclo-pentadienil) háfnio e bis(ciclo-penta-
dienil)-titânio ilustrativos, mas, uma vez que a lista será
aproximadamente idêntica à já apresentada relativamente aos
compostos bis(ciclo-pentadienil)zircónio, tal lista não pa-
rece essencial para uma descrição completa. Outros compostos
bis(ciclo-pentadienil)háfnio e outros compostos
bis(ciclo-pentadienil)titânio, assim como, outros compostos
bis(ciclo-pentadienil)zircónio que são adequados nas com-
posições de catalisadores desta invenção são naturalmente
evidentes para os especialistas.

O COMPONENTE ACTIVADOR

Os compostos adequados como um componente
activador na preparação do catalisador desta invenção incluem
um catião, que é um ácido de Bronsted susceptível de doar um

protão, e um anião não coordenado compatível, contendo um complexo de coordenação simples constituído por um núcleo de metal ou metalóide suportando uma carga, anião que é relativamente grande (volumoso), susceptível de estabilizar a espécie catalisadora activa (catião do grupo IV-B) que se forma, quando se combinam dois compostos e o referido anião é suficientemente instável para ser deslocado pelos substratos olefínicos, di-olefínicos e acetilénicamente insaturados ou outras bases de Lewis neutras, tais como, éteres, nitrilos e análogos. Como atrás indicado, pode utilizar-se qualquer metal ou metalóide susceptível de formar um complexo de coordenação que é estável na água ou está contido no anião do segundo composto. Os metais adequados incluem, qssim, mas não se limitam a, alumínio, ouro, platina e análogos. Os metalóides adequados incluem, mas não se limitam a, boro, fósforo, silício e análogos. Os compostos contendo aniões que incluem complexos de coordenação contendo um átomo de metal ou metalóide simples, são, naturalmente, bem conhecidos e, muitos, de tais compostos, particularmente os que contêm um átomo único de boro na porção anião, estão comercialmente disponíveis. Assim, os sais contendo aniões que incluem um complexo de coordenação contendo um átomo de boro único são preferidos.

Em geral, os compostos activadores adequados na preparação dos catalisadores desta invenção podem ser representados pela fórmula geral seguinte:



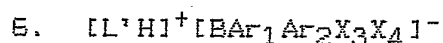
em que:

L' representa uma base de Lewis neutra; H representa um átomo de hidrogénio; [L'-H] representa um ácido de Bronsted; M' representa um metal ou metalóide seleccionado dos grupos colocados entre os grupos V-B e V-A da Tabela Periódica de Elementos, isto é, os grupos V-B, VI-B, VII-B, VIII-B, I-B, II-B, III-A, IV-A e V-A;

Q1 a Qn são seleccionados, independentemente, do grupo constituído por radicais hidreto,

radicais di-alquil-amina, radicais alcóxido e arilóxido, radicais hidrocarbilo, radicais hidrocarbilo substituído e radicais de organo-metalóides e qualquer um, mas não mais do que um, de Q1 e Qn pode ser um radical halogeneto, sendo o remanescente de Q1 e Qn, independentemente, selecionado dos radicais anteriores; m representa um número inteiro de 1 a 7; n representa um número inteiro de 2 a 8; e n-m=d

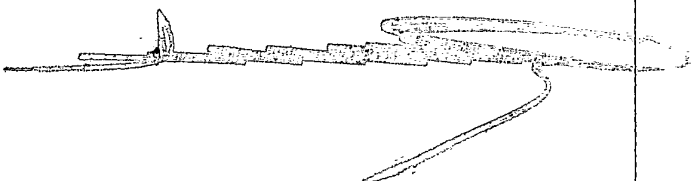
Os compostos activadores preferidos incluindo o boro podem ser representados pela fórmula geral seguinte:



em que:

L' representa uma base de Lewis; H representa um átomo de hidrogénio; [L'-H]⁺ representa um ácido de Bronsted; B representa boro num estado de valência de 3; Ar1 e Ar2 representam radicais hidrocarbonetos aromáticos substituídos ou aromáticos iguais ou diferentes contendo de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono que podem estar ligados um ao outro através de um grupo de ponte estável; e X3 e X4 são radicais seleccionados, independentemente do grupo constituído por radicais hidreto, radicais de halogeneto, com a condição de que apenas X3 ou X4 podem ser halogeneto ao mesmo tempo, radicais hidrocarbilo contendo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, radicais hidrocarbilo substituídos, em que um ou mais dos átomos de hidrogénio são substituídos por um átomo de halogénio, contendo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, radicais de metal (organo-metalóides) substituídos com hidrocarbilo em que cada um dos substituintes hidrocarbilo contém de 1 a 20 átomos de carbono, sendo o referido metal selecionado do grupo IV-A da Tabela Periódica dos Elementos e análogos.

Em geral, Ar1 e Ar2 podem, independentemente, ser qualquer radical hidrocarboneto aromático ou aromático substituído contendo de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Os radicais aromáticos adequados incluem, mas não se limitam a, radicais fenilo,



naftilo e antracenilo. Os substituintes adequados incluem, mas não se limitam necessariamente a, radicais hidrocarbilo, radicais organo-metalóides, radicais alcóxi, radicais alquil-amido, flúor e radicais flúoro-hidrocarbilo, e análogos, tais como, os adequados para X3 e X4. O substituinte pode ser orto, meta ou para, relativamente aos átomos de carbono ligados ao átomo de boro. Quando X3 e X4 são o radical hidrocarbilo, cada um, pode ser um radical aromático ou aromático substituído igual ou diferente como Ar1 e Ar2 ou pode ser um radical alquilo, alquenilo ou alquinilo ou alquinilo linear ou ramificado possuindo aproximadamente entre 1 a 20 átomos de carbono, um radical hidrocarboneto cíclico possuindo de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 átomos de carbono ou um radical hidrocarboneto cíclico substituído com alquilo possuindo de aproximadamente 6 a 20 átomos de carbono. X3 e X4 podem também, independentemente, representar radicais alcóxi ou di-alquil-amido em que a porção alquilo dos referidos radicais alcóxi e di-alquil-amido contém de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, radicais hidrocarbilo e radicais organo-metalóides possuindo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono e análogos. Como atrás indicado Ar1 e Ar2 podem estar ligados um ao outro. Da mesma forma, Ar1 e Ar2 podem estar ligados a X3 ou X4. Finalmente, X3 ou X4 podem também estar ligados um ao outro através de um grupo de ponte adequado.

Os exemplos ilustrativos, mas não limitantes, de compostos de boro que se podem utilizar como um componente activador na preparação dos catalisadores aperfeiçoados desta invenção são sais de amónio substituídos com

- tetra(fenil)boro de tri-étil-amónio
- tetra(fenil)boro de tri-propil-amónio
- tetra(fenil)boro de tri(n-butil)amónio
- tetra(p-tolil)boro de tri-métil-amónio
- tetra(penta-fluoro-fenil)boro de tri-butil-amónio
- tetra(o,p-di-métil-fenil)boro de tri-propil-amónio
- tetra(m,m-di-métil-fenil)boro de tri-butil-amónio
- tetra(p-tri-fluoro-metil-fenil)boro de tri-butil-amónio

tetra(penta-fluoro-fenil)boro de tri(n-butil)amônio
tetra(o-tolil)boro de tri(n-butil)amônio;
sais de N,N-di-alquil-anilínio, tais como
tetra(fenil)boro de N,N-di-metil-anilínio
tetra(fenil)boro de N,N-di-étil-anilínio
tetra(fenil)boro de N,N-2,4,6-penta-métal-anilínio e análogos;
sais di-alquil-amônio, tais como,
tetra(penta-fluoro-fenil) de di-(i-propil)amônio
tetra(fenil)boro de di-ciclo-héxil-amônio e análogos;
e sais de tri-aril-fosfônio, tais como,
tetra(fenil)boro de tri-fenil-fosfônio
tetra(fenil)boro de tri(métal-fenil)fosfônio
tetra(fenil)boro de tri(di-métal-fenil)fosfônio e análogos.

Os compostos adequados contendo outros metais e metalóides que são adequados como componentes ativadores podem utilizar-se adequadamente. Assim, é de notar, que a lista anterior não se pode considerar como sendo exaustiva e que outros compostos de boro, assim como, outros compostos adequados contendo outros metais ou metalóides são facilmente evidentes para os especialistas a partir das equações gerais anteriores.

O SUPORTE DO CATALISADOR

Normalmente, o suporte pode ser qualquer dos suportes de catalisadores sólidos conhecidos, particularmente, suportes porosos, tais como, talco, óxidos inorgânicos, e materiais de suporte resinosos, tais como, poliolefinas. De preferência o material do suporte é um óxido inorgânico na forma de partículas.

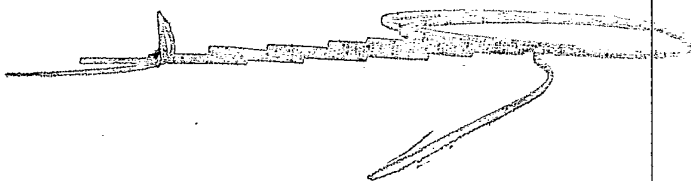
Os materiais óxidos inorgânicos adequados que são utilizados, desejavelmente, de acordo com esta invenção incluem os óxidos de metais dos grupos II-A, III-A, IV-A ou IV-B. Os materiais de suporte de catalisador mais



preferidos incluem sílica, alumina e sílica-alumina e suas misturas. Outros óxidos inorgânicos que se podem utilizar sózinhos ou em combinação com a sílica, alumina ou sílica-alumina são óxidos de magnésio, titânio, zircónio e análogos. Outros materiais de suporte adequados, contudo, podem utilizar-se, por exemplo, poli-olefinas finamente divididas tais como polietileno finamente dividido.

Os óxidos de metal contém geralmente grupos hidróxido de superfície que podem reagir com e desactivar o catalisador metaloceno iónico, quando se adiciona o catalisador ao suporte de óxido de metal pastoso. Assim, é preferível que o suporte do óxido inorgânico seja desidratado antes da utilização, isto é, se submeta a um tratamento térmico para remover a água e reduzir a concentração dos grupos hidróxido de superfície. O tratamento pode efectuar-se por vácuo ou por purga com gás inerte seco, tal como, azoto a uma temperatura compreendida entre aproximadamente 100°C e aproximadamente 1000°C e de preferência, entre aproximadamente 300°C e 800°C. As considerações de pressão não são críticas. A duração do tratamento térmico pode variar entre aproximadamente uma e aproximadamente 24 horas.

Pode, contudo, utilizar-se tempos mais curtos ou mais longos. Como um método alternativo de desidratação do material de suporte, óxido de metal pode utilizar-se, com vantagem, a desidratação química. A desidratação química converte toda a água e grupos hidróxido na superfície do óxido em espécies inertes. Os agentes químicos adequados são, por exemplo, cloro-silanos, tais como, trimetil-cloro-silano e alquil-alumínio e análogos e reagentes tri-etil-alumínio e análogos. A desidratação química efectua-se por transformação do material, em partículas, inorgânico numa pasta, tal como, por exemplo, sílica num hidrocarboneto inerte de baixo ponto de ebulição, tal como por exemplo, hexano. Durante a reacção de desidratação química, deve manter-se a sílica numa atmosfera livre de humidade e de oxigénio. Adiciona-se depois a sílica em pasta a uma solução em



hidrocarboneto inerte de baixo ponto de ebulição do agente químico de desidratação.

O suporte de óxido inorgânico utilizado na preparação do catalisador pode ser qualquer óxido em partículas ou óxido misturado como anteriormente descrito, o qual foi térmica ou quimicamente desidratado de tal forma que fica essencialmente livre da humidade absorvida.

O tamanho de partícula específico, a área superficial e o volume de poro de óxido inorgânico determina a quantidade de óxido inorgânico que é desejável utilizar na preparação das composições de catalisador, assim como afecta as propriedades dos polímeros formados com a ajuda das composições de catalisador. Estas propriedades têm frequentemente de serem tomadas em consideração na escolha de um óxido inorgânico para utilização num aspecto particular desta invenção. Em geral, obtêm-se resultados óptimos por utilização de óxidos inorgânicos possuindo um tamanho de partícula médio compreendido entre aproximadamente 0,1 e 600 micra; uma área de superfície aproximadamente 50 a 1000 metros quadrados por grama de preferência aproximadamente 100 a 400 metros quadrados por grama; e um volume de poro de aproximadamente 0,5 a 3,5 cm³ por grama; de preferência de aproximadamente 0,5 a 2 cm³ por grama, de preferência de aproximadamente 0,5 a 2 cm³ por grama.

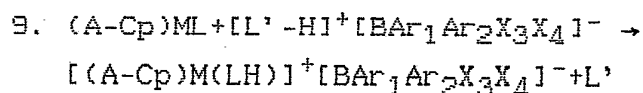
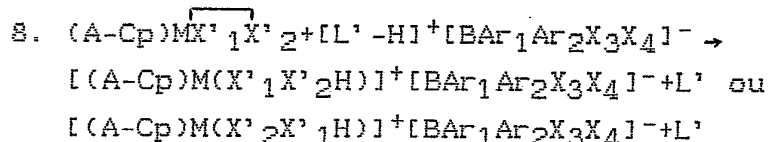
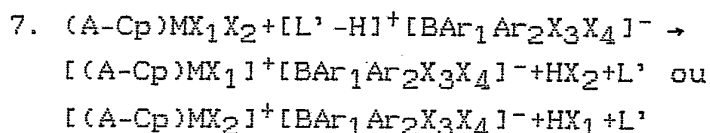
PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

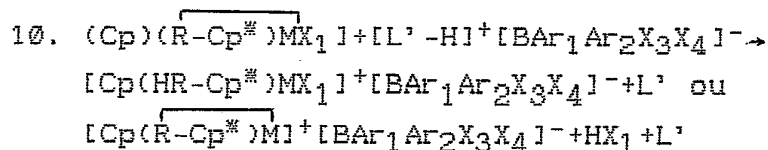
O catalisador metaloceno iónico desta invenção pode preparar-se por combinação do componente metaloceno, o componente activador e o suporte, em solventes adequados num ou mais passos.

A. A ESCOLHA DO PAR ACTIVADOR - METALOCENO

Em geral, embora muitos dos componentes metaloceno atrás identificados se possam combinar com a maior parte dos componentes activadores atrás identificados, para produzir um catalisador polimerização de olefina activo, é desejável, para continuidade das operações de polimerização, que o catião de metal inicialmente formado, a partir do componente metaloceno ou de um seu produto de decomposição seja um catalisador relativamente estável. É também desejável que o anião do composto activador seja estável relativamente à hidrólise, quando se utiliza um sal de amónio. Além disso, é desejável que a acidez do componente activador seja suficiente, relativamente ao componente metaloceno para facilitar a transferência de protão necessária. Em geral, os compostos bis(ciclo-pentadienil)metal que se podem hidrólisar em soluções aquosas podem considerar-se adequados como componentes metalocenos para formar o catalisador aqui descrito.

As reacções químicas que ocorrem na formação do catalisador desta invenção podem, quando se utiliza um composto contendo boro preferido, como segundo componente, ser representadas por referência às fórmulas gerais aqui apresentadas como se segue:



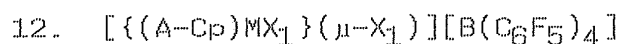
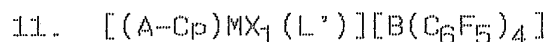


Nas equações de reacção anteriores os símbolos foram previamente definidos. Em geral, a estabilidade e a velocidade de formação dos produtos nas equações de reacção anteriores, particularmente, do catião metálico, variam de acordo com a escolha do solvente, a acidez do $[\text{L}'\text{-H}]^+$ seleccionado, o L' particular, o anião, a temperatura a que a reacção se completa e o derivado bis(ciclo-pentadienilo) particular do metal seleccionado. Em geral, o par ião inicialmente formado é um catalisador de polimerização activo e polimeriza o α -olefinas, di-olefinas, olefinas cíclicas deformadas e monómeros acetilenicamente insaturados sózinhos ou em combinação com outros monómeros. Em alguns casos, contudo, o catião metálico inicial decompõe-se para proporcionar um catalisador de polimerização activo.

Relativamente à combinação do componente metalloceno com o componente activador para formar o catalisador desta invenção, é de notar que os dois compostos combinados para a preparação do catalisador activo devem ser seleccionados de forma a evitar a transferência de um fragmento do anião, particularmente, um grupo arilo para o catião metálico, formando assim uma espécie cataliticamente inactiva. Isto pode-se fazer por impedimento ésterico resultante de substituições dos átomos de carbono de ciclo-pentadienilo, assim como, de substituições dos átomos de carbono aromático do anião. Acontece, assim, que os componentes metalloceno incluindo radicais ciclo-pentadienilo substituídos com per-hidrocarbilo podem utilizar-se eficazmente com uma gama de compostos activadores mais vasta do que os componentes metalloceno incluindo os radicais ciclo-pentadienilo não substituídos. Contudo, como a quantidade e a dimensão de substituições nos radicais ciclo-pentadienilo são reduzidas, obtêm-se catalisadores mais eficazes com compostos activadores contendo aniões que sejam mais resis-

tentes à degradação, tais como, os com substituintes nas posições orto dos anéis fenilo. Outro meio de tornar o anião mais resistente à degradação é proporcionado pela substituição por flúor, especialmente substituição por per-flúor, no anião. Os aniões estabilizados substituídos com flúor podem, assim, utilizar-se com uma gama de compostos de metal mais vasta (primeiros componentes). Os activadores em que os aniões incluem grupos penta-flúor-fenilo são preferidos para a preparação dos catalisadores ião-metaloceno desta invenção.

É preferível que a proporção molar entre o componente metaloceno e o componente activador seja de 1:1 ou superior. Numa reacção correspondente à da forma geral 1, quando o anião inclui grupos penta-flúor-fenilo, foram identificadas duas formas totalmente distintas de catalisadores iónicos termicamente instáveis, por espectroscopia de RMN e apresentam-se nas fórmulas gerais 5 e 6, utilizando tetraquis (penta-flúor-fenilo)boro como um anião representativo:



Nas fórmulas anteriores os símbolos A-Cp, M, L' e X₁ correspondem às definições apresentadas nas fórmulas gerais 1-4. O símbolo "Y" indica o ligando X₁ ligado por ponte a dois centros metálicos. Nas fórmulas gerais 5 e 6, experiências RMN indicam que o anião de boro fluorado é completamente não coordenado. Quando a proporção molar entre o componente metaloceno e o componente activador é de 1:1, L' coordena e estabiliza fracamente o catião metaloceno quando L' representa um derivado de anilina, por exemplo, N,N-di-metil-anilina para proporcionar um catalisador iónico de fórmula geral 5. Quando a proporção molar entre o componente metaloceno e o componente activador é superior a 1:1 um grupo X, por exemplo, um grupo metilo de um excesso de molécula (A-Cp)M(CH₂)₂ quando (A-Cp)M(CH₂)₂ é o metaloceno utilizado, coordena e estabiliza fracamente o catião metaloceno para proporcionar o catalisador iónico de fórmula geral 6.

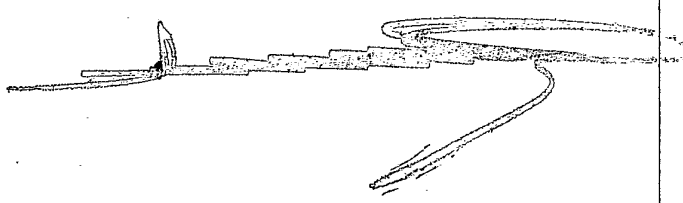
B. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador em suporte desta invenção pode preparar-se por combinação dos componentes metaloceno, activador e suporte num ou vários solventes ou diluentes adequados. Os solventes e/ou diluentes adequados incluem, mas não se limitam necessariamente a, hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, tais como, isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano e análogos; hidrocarbonetos cíclicos e alicíclicos, tais como, ciclo-hexano, ciclo-heptano, metil-ciclo-hexano, metil-ciclo-heptano e análogos; e compostos aromáticos e aromáticos substituídos com benzeno, tolueno, xileno e análogos.

É preferível que os componentes do catalisador sejam manipulados num ambiente inerte, livre de humidade, livre de oxigénio, tal como, árgon, azoto ou hélio, devido à sensibilidade dos componentes do catalisador à humidade e oxigénio.

Num processo preferido, os componentes metaloceno e activador combinam-se, num primeiro passo, num solvente aromático para produzir uma solução do produto reacção. Esta reacção efectua-se a uma temperatura compreendida entre -100°C e aproximadamente 300°C , de preferência, entre aproximadamente 0°C e aproximadamente 100°C . Os tempos de retenção para permitirem que se complete a reacção podem variar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 minutos dependendo de variáveis, tais como, a temperatura de reacção e a escolha dos reagentes.

A solução produzida por combinação dos componentes metaloceno e activador é depois posta em contacto com um suporte. O método de contacto pode variar, mas é preferível que se adicione a solução a uma pasta rapidamente agitada do suporte do catalisador, num solvente de hidrocarboneto, de preferência, um solvente alifático e, especialmente, pentano.



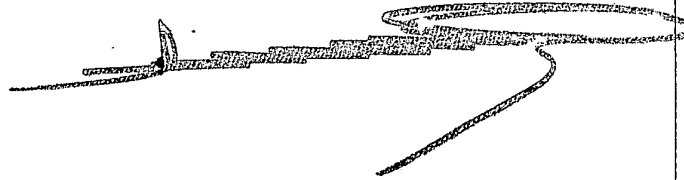
Noutro processo preferido, num primeiro passo, dissolve-se o componente activador num solvente aromático com o suporte para produzir um componente activador em suporte. Esta reacção efectua-se a uma temperatura suficiente para produzir uma solução homogénea do componente activador, da preferência, compreendida entre aproximadamente 25°C e aproximadamente 200°C. Remove-se depois o solvente aromático para proporcionar um material de suporte de fluxo livre. O material de suporte é, depois, posto em contacto com o componente metaloceno, da preferência, num solvente alifático para produzir um catalisador em suporte.

Em qualquer um dos processos, o catalisador em suporte activo pode recuperar-se por evaporação do solvente para se obter um sólido de fluxo livre ou, alternativamente, o catalisador, em suporte, activo pode manter-se no seu estado pastoso para utilização directa.

As temperaturas de contacto podem variar de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, dependendo dos solventes utilizados. Os tempos de contacto podem variar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 minutos, não proporcionando tempos de contacto mais longos do que 60 minutos qualquer benefício adicional significativo.

Na preparação de catalisadores em suporte, os reagentes combinam-se para proporcionar uma concentração de catalisador (metalloceno e activador) no suporte compreendida entre aproximadamente 0,01%, em peso, e, aproximadamente 20%, em peso, de preferência, entre aproximadamente 1%, em peso, e, aproximadamente 5%, em peso, com base no peso suporte.

Numa forma de realização mais preferida da presente invenção, faz-se reagir o bis(ciclo-pentadienil)zircónico di-métilo ou bis(ciclo-pentadienil)háfio di-métilo com tetra(penta-flúoro-fenil)boro de N,N-di-metil-anilínio e, depois, põe-se em contacto com um suporte de



alumínia, sílica ou sílica-alumínia para produzir o catalisador mais preferido da presente invenção. Os componentes metaloceno e activador combinam-se a uma temperatura compreendida entre -100°C e aproximadamente 300°C , de preferência, entre aproximadamente 0°C e aproximadamente 100°C e, de preferência, num solvente hidrocarboneto aromático, mais preferivelmente tolueno. Um tempo de retenção nominal compreendido entre aproximadamente 10 segundos e aproximadamente 60 minutos é suficiente antes da mistura ser posta em contacto com uma pasta de um material de suporte seco num solvente alifático durante um período de contacto compreendido entre aproximadamente 10 segundos e aproximadamente 60 minutos.

Noutro processo preferido, num primeiro passo, dissolve-se tetra(penta-flúoro-fenil)boro de N,N-di-métíl-anilínio num solvente aromático mantido a uma temperatura suficiente para dissolver o componente activador. Torna-se o suporte pastoso e faz-se reagir o activador e o suporte durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora para produzir um componente activador em suporte. Remove-se o solvente aromático para proporcionar o material de suporte de fluxo livre contendo o componente activador. Coloca-se depois este componente activador em suporte em contacto com bis(ciclo-pentadienilo)zircónio-di-métilo ou bis(ciclo-pentadienilo)háfénio-di-métilo, de preferência, num solvente alifático para produzir o catalisador em suporte.

Com qualquer um dos processos, o catalisador em suporte activo pode recuperar-se, por evaporação do solvente, para se obter um sólido de fluxo livre ou, alternativamente, o catalisador em suporte activo pode manter-se no estado pastoso para utilização directa.

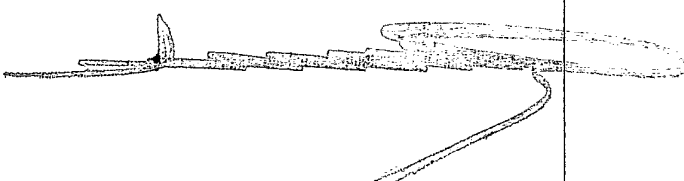
C. UTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador metaloceno iónico suportado pode utilizar-se para polimerizar α -olefinas e monómeros

aceticamente insaturados possuindo de dois a aproximadamente 18 átomos de carbono e/ou di-olefinas possuindo de 4 a aproximadamente 18 átomos de carbono, sózinhos ou em combinação. Pode também utilizar-se o catalisador para polimerizar α -olefinas, di-olefinas, olefinas cíclicas deformadas e/ou monómeros aceticamente insaturados em combinação com monómeros insaturados. Embora o catalisador seja activo para esta vasta gama de monómeros olefínicos, é preferido para a polimerização de α -olefinas, especialmente, a homopolimerização de etileno ou a copolimerização de etileno com olefinas possuindo de 3 a 10 átomos de carbono.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, o componente metaloceno é um composto bis(ciclo-pentadienil) dum metal do grupo IV-B contendo 2 radicais ciclo-pentadienilo independentes substituídos ou não substituídos e um ou dois substituintes alquilo inferiores e/ou um ou dois substituintes hidreto e o componente activador é um sal de amónio tri-substituído de um anião tetra-fenil-fluorado. Cada uma das tri-substituições no cation amónio são de radicais alquilo inferiores ou arilo iguais ou diferentes. O radical alquilo pretende significar um radical alquilo contendo de um a quatro átomos de carbono. O tetra(penta-fluoro-fenil)boro de N,N-di-métíl-anilínio é particularmente preferido. A alumina, sílica ou sílica-alumina é o suporte preferido para produzir os catalisadores metaloceno iónicos em suporte.

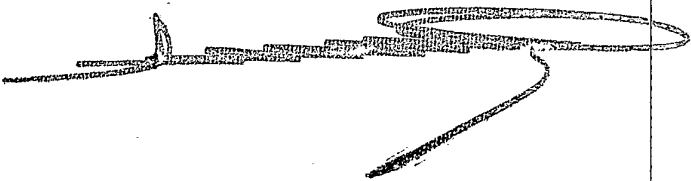
Alguns dos catalisadores desta invenção, particularmente, os com base em hafnoceno - utilizando os catalisadores produzidos a partir da reacção de bis(ciclo-pentadienil)hafnio-di-métilo e do sal de amónio tri-substituído de tetra(penta-fluoro-fenil)boro como um exemplo - quando utilizados, como aqui, descrito para a polimerização e copolimerização de α -olefinas, di-olefinas e/ou monómeros aceticamente insaturados, na ausência de um agente de transferência de cadeia, podem levar à produção de polímeros e copolímeros de peso molecular extremamente elevado pos-



suindo distribuições de peso molecular relativamente apertadas. Relativamente a isto, é de notar que os homopolímeros e copolímeros possuindo pesos moleculares até um máximo de 2×10^6 e distribuições de um peso molecular compreendidas entre aproximadamente 1,5 e aproximadamente 3 ou superiores podem ser produzidos com os catalisadores desta invenção. Podem utilizar-se combinações de dois ou mais catalisadores metaloceno iónicos com o suporte para se obterem MWD mais largas, tais como, até aproximadamente 15 ou superiores. Alternativamente, podem utilizar-se dois ou mais catalisadores em suporte, separadamente, para se obterem polímeros e copolímeros de MWD mais larga.

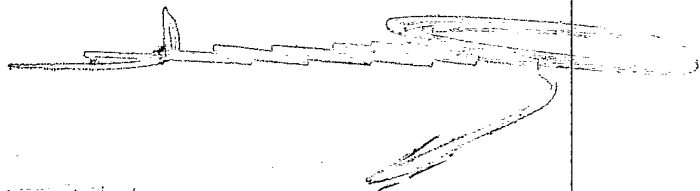
Os catalisadores em suporte desta invenção contendo um componente metaloceno que é um enantiómero puro ou a mistura racémica de dois enantiómeros de um metaloceno rígido, quiral podem polimerizar olefinas proquirais (propileno e α -olefinas superiores) em polímeros cristalinos incluindo polímeros sindiotácticos e isotácticos. Os compostos bis(ciclo-pentadienil)metal em que cada um dos radicais ciclo-pentadienilo é substituído e contém um grupo de ligação, por ponte, covalente entre os dois radicais ciclo-pentadienilo são particularmente adequados para polimerizações isotácticas deste tipo. Os metalocenos pró-quirais, por exemplo, os com base em complexos de propil-2-ciclo-pentadienil-2-(1-fluorenil)háfénio podem utilizar-se para polimerizar propileno ou α -olefinas superiores a polímeros sindiotácticos.

Os catalisadores em suporte utilizam-se, de forma mais adequada, em processos de fase gasosa ou de fase pastosa, processos que são conhecidos na especialidade. Assim, a polimerização utilizando os catalisadores em suporte desta invenção pode efectuar-se por qualquer um destes processos, em geral, a uma temperatura compreendida entre aproximadamente 0°C - 150°C ou mesmo superior, e, sob condições de pressão atmosférica, sub-atmosférica ou super-atmosférica.



Um processo de polimerização em fase pastosa pode utilizar pressões sub ou super-atmosféricas e temperaturas compreendidas entre -80° - 250° C. Numa polimerização em fase pastosa, forma-se uma suspensão de polímero sólido em partículas num meio de polimerização líquido ao qual se adicionam etileno, α -olefina, di-olefina, olefinas cíclicas ou comonómeros acetilenicamente insaturados, hidrogénio e catalisador. Os alcanos e ciclo-alcanos, tais como, o butano, pentano, hexano, ou ciclo-hexano, são preferidos, sendo especialmente, preferidos os alcanos (C4-C10). Os solventes preferidos incluem também olefinas líquidas que podem actuar como monómeros ou comonómeros incluindo etileno, propileno, butadieno, ciclo-pentano, 1-hexano, 3-métil-1-pentano, 4-métil-1-pentano, 1,4-hexadieno, 1-octeno, 1-deceno e análogos.

Um processo de polimerização em fase gasosa utiliza pressão super-atmosférica e temperaturas compreendidas entre aproximadamente 50° - 120° C. A polimerização em fase gasosa pode efectuar-se num leito agitado ou fluidizado de catalisador e partículas de produto num recipiente de pressão adaptado para permitir a separação das partículas de produto dos gases não reagidos. Pode introduzir-se etileno termo-comonómeros, hidrogénio e um gás diluente inerte, tal como, azoto ou recircularem-se de forma a manter as partículas a uma temperatura de 50° - 120° C. O produto polímero pode retirar-se continua ou semi-continuamente, a uma velocidade tal que se mantém uma quantidade de produto constante no reactor. Depois da polimerização e desactivação do catalisador, pode recuperar-se o produto polímero por qualquer um dos meios adequados. Na prática comercial, pode recuperar-se o produto polímero directamente do reactor de fase gasosa, livre de monómero residual com uma purga de azoto, e utiliza-se sem posterior desactivação ou remoção do catalisador. O polímero obtido pode ser extrudido em água e cortado em pequenas bolas ou outras formas pulverizadas adequadas. Podem adicionar-se ao polímero pigmentos, anti-



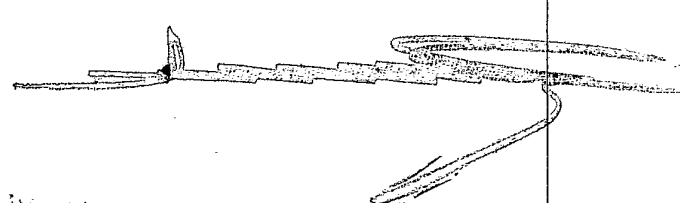
-oxidantes e outros aditivos, como é conhecido na especialidade.

Embora seja uma característica dos catalisadores em suporte desta invenção que os polímeros produzidos possuam uma distribuição de peso molecular apertada, podem produzir-se polímeros de distribuição de peso molecular larga utilizando dois ou mais metalocenos ou dois ou mais activadores.

As vantagens da presente invenção são facilmente apreciadas com referência aos seguintes exemplos ilustrativos, não limitativos.

EXEMPLO 1

Preparou-se um catalisador em suporte, por reacção de bis(ciclo-pentadienilo)háfnio-di-métilo (30 mg) com tetraquis(penta-fluor-fenil)boro de N,N-di-metil-anilínio (50 mg) em tolueno (8 ml). Adicionou-se esta solução, lentamente, a uma solução de alumina básica (Brockman Activity I, seca durante a noite a 100°C sob vácuo; 2,0 g) em pentano (25 ml). Permitiu-se a agitação da mistura durante aproximadamente 3 minutos à temperatura ambiente. Decantou-se, depois, a solução sobrenadante do material sólido e fez-se, de novo, uma massa pastosa dos sólidos com pentano fresco. Decantou-se, de novo, a solução sobrenadante dos sólidos e fez-se a suspensão dos sólidos em pentano fresco (aprox. 30 ml). Transferiu-se esta suspensão, sob atmosfera de azoto, por meio de uma agulha de dupla extremidade para um autoclave de aço inoxidável de 1 litro, contendo 400 ml de hexano seco, desoxigenado e que tinha sido anteriormente lavado com azoto. Pressurizou-se depois a autoclave a 90 psig com étileno e agitou-se a 40°C. Depois de 30 minutos, arrefeceu-se a autoclave, ventilou-se e separaram-se os conteúdos, por filtração. A produção de poli-etileno granular de fluxo livre foi de 11,2 g. O polímero



possuía um peso molecular médio de 594.000 e uma distribuição de peso molecular de 2,15 g.

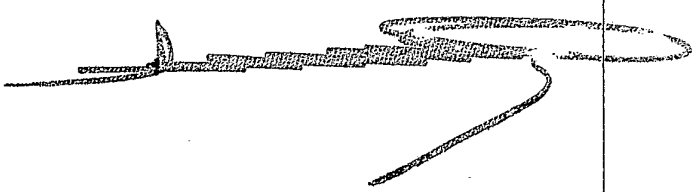
EXEMPLO 2

Utilizou-se o catalisador em suporte do exemplo 1 para polimerizar etileno num processo semelhante ao do exemplo 1, com excepção de que se pressurizou a autoclave a 300 psig de etileno. A produção de poli-étileno granular, de fluxo livre foi de 48,5 g, com uma densidade específica de 0,17 g/cm³ versus 0,07 g/cm³ quando se utilizou um catalisador homogêneo não suportado.

EXEMPLO 3

Preparou-se um catalisador em suporte, por reacção de bis(ciclo-pentadienilo)zircónio-di-métilo (20 g) com tetraquis(penta-fluoro-fenil)boro de N,N-di-metil-anilínio (60 g) em tolueno (20 ml).

Adicionou-se esta solução, lentamente, a uma suspensão de alumina básica (2,0 g) em pentano (25 ml). Permitiu-se a agitação da mistura durante aproximadamente 3 minutos à temperatura ambiente. Decantou-se a solução sobrenadante do material sólido e fez-se, de novo, uma pasta dos sólidos com pentano fresco. Decantou-se, de novo, a solução sobrenadante dos sólidos e fez-se a suspensão dos sólidos em pentano fresco (aprox. 30 ml). Transferiu-se esta suspensão, sob uma atmosfera de azoto, por intermédio de uma agulha de dupla extremidade numa autoclave de aço inoxidável de 1 litro anteriormente lavada com azoto contendo 400 ml de hexano seco, desoxigenado. Pressurizou-se depois a autoclave a 400 psig com étileno e agitou-se a 40°C. Depois de 30 minutos, arrefeceu-se a autoclave e ventilou-se e isolaram-se os conteúdos por filtração. A produção de poli-étileno, granular,



de fluxo livre foi de 4,7 g com um peso molecular médio de 515.000 e um MWD de 1,74 g.

EXEMPLO 4

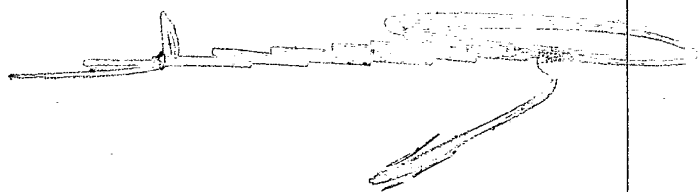
Preparou-se um catalisador em suporte como no exemplo 1 com excepção de que se utilizou 2,0 g de sílica Davison 948 (seca a 800°C com uma purga de azoto) em vez de alumina. Utilizou-se o catalisador para polimerizar etileno num processo semelhante ao do exemplo 2. A produção de poli-etileno granular, de fluxo livre foi de 11,1 g com um peso molecular médio de 1.384.000 e um MWD de 1,67.

EXEMPLO 5

Preparou-se um catalisador em suporte como no exemplo 4, com excepção de que se utilizou bis(ciclo-pentadienil)zircónio-di-métilo em vez de bis(ciclo-pentadienil)hafnio-di-métilo. Utilizou-se este catalisador para polimerizar etileno, por um processo semelhante ao do exemplo 2. A produção de poli-etileno granular, de fluxo livre formada foi de 2,7 g, com um peso molecular médio de 759.000 e um MWD de 1,67.

EXEMPLO 6

Preparou-se um catalisador em suporte por reacção de bis(ciclo-pentadienil)zircónio-di-métilo (45 mg) com tetraquis(penta-fluoro-fenil)boro de N,N-di-metil-anilí-nio (90 mg). Adicionou-se esta solução, lentamente, a uma suspensão de alumina básica (3,0 g) em pentano (25 ml). Permitiu-se a agitação da mistura durante aproximadamente 3 minutos à temperatura ambiente. Decantou-se a solução do material sólido e fez-se, de novo, uma pasta dos sólidos com pentano fresco. Decantou-se, de novo, o sobrenadante da so-



lução dos sólidos e secaram-se os sólidos numa atmosfera de azoto. Injectou-se esta suspensão numa autoclave de aço inoxidável de 1 litro, anteriormente lavada com azoto, contendo 300 ml de propileno, por lavagem de 50 ml de propileno, através de um tubo de adição de catalizador, de aço inoxidável, contendo o catalisador sólido. Pressurizou-se depois o autoclave a 100 psig com étileno e agitou-se à temperatura de 50°C. depois de 15 minutos, arrefeceu-se a autoclave e ventilou-se e isolou-se o produto polímero. A produção de copolímeros étileno-propileno granulado foi de 38 g.

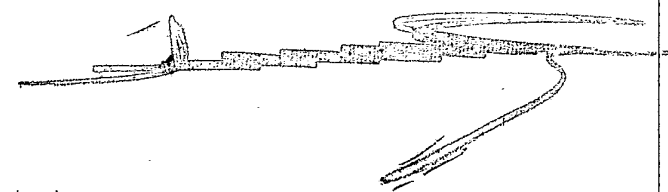
Este polímero, que continha 21% de etileno possuía um peso molecular médio de 423.000 e uma distribuição de peso molecular de 2,88.

EXEMPLO 7

Copolimerizou-se etileno e propileno, de uma forma semelhante a do exemplo 6, com excepção que se aumentou a pressão de etileno até 200 psig e que se aqueceu a autoclave a 45°C. A produção de copolímero étileno-propileno granular foi de 57,1 g. Este polímero, que continha 52% em peso de étileno possuía um peso molecular médio de 1.006.000 e uma distribuição de peso molecular de 2,01.

EXEMPLO 8

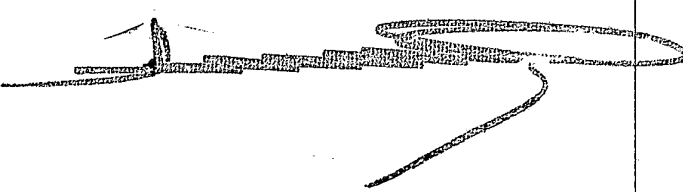
Preparou-se um catalisador em suporte desta invenção por reacção de rac-di-metil-silil-bis (indenil)háfnio-di-metilo (29 mg) com tetraquis-(penta-fluorofenil)boro de N,N-di-metil-anilínio (45 mg) em tolueno (10 ml). Adicionou-se esta solução, lentamente, a uma suspensão de alumina básica (1,5 g) em pentano (25 ml). Permitiu-se a agitação da mistura durante aproximadamente 3 minutos à temperatura ambiente. Decantou-se a solução sobrenadante de material sólido e fez-se uma pasta fluída dos sólidos com



pentano fresco. Decantou-se, de novo, a solução sobrenadante dos sólidos e fez-se a suspensão dos sólidos em pentano fresco (aprox. 30 ml). Transferiu-se esta suspensão, sob uma atmosfera de azoto, por intermédio de uma agulha de dupla extremidade numa autoclave de aço inoxidável de 1 litro, previamente lavada com azoto, contendo 400 ml de hexano seco desoxigenado. Adicionou-se propileno (200 ml) à autoclave, que se agitou a 50°C. Depois de 1,75 horas arrefeceu-se a autoclave e ventilou-se e separaram-se os conteúdos por filtração. A produção de propileno isotáctico foi de 9,5 g. Este polímero possuía um ponto de fusão de 127°C como determinado por calorimetria de varrimento diferencial, um peso molecular médio de 181.000 e uma distribuição de peso molecular de 1,95. A análise por espectroscopia de RMN C-13 indicou que o propileno era 92% isotáctico.

EXEMPLO 9

Carregou-se uma autoclave de aço inoxidável de 1 litro com polipropileno virgem (malha 14, 190 g) e aqueceu-se a 85°C, sob uma purga dinâmica de azoto. Depois de arrefecimento a 50°C adicionou-se o catalisador do exemplo 1 (2,0 g) ao reactor a partir de um tubo de adição de catalisador, de aço inoxidável, utilizando azoto a pressão elevada. Depois de ventilação do excesso de pressão de azoto, admitiu-se etileno ao banho de polímero agitado para manter um fluxo constante. A pressão dentro da autoclave variou de 10 a 35 psig. A temperatura máxima na autoclave atingiu os 70°C. Depois de 1 hora, aqueceu-se a autoclave, ventilou-se e isolou-se a mistura de polímero. O peso de polímero foi de 38 g. Peneirou-se uma porção do poli-étileno a partir do poli-propileno e verificou-se que possui um peso molecular médio de 175.000 e um MWD de 2,53.



EXEMPLO 10

Tratou-se alumina (1,0 g) que se tornou pastosa, em 10 ml de pentano durante 15 minutos, com 1 ml de uma solução 1M de tri-etil-aluminio em hexano. Separou-se o suporte líquido, por decantação, lavou-se, duas vezes, com 10 ml de pentano e secou-se in vacuo.

Aqueceu-se tetraquis(penta-fluoro-fenil) boro de N,N-di-métíl-anilínio (30 mg) em tolueno (25 ml) para produzir uma solução homogênea. Adicionou-se a solução quente, ao suporte preparado como descrito anteriormente. Removeu-se o solvente in vacuo para proporcionar um material em suporte de fluxo livre.

Tornou-se este material de suporte (1,0 g) pastoso em 10 ml de pentano. Adicionou-se a este, gota a gota, bis(ciclo-pentadienil)-háfnio-di-métilo (15 mg). Depois de agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos, removeu-se o solvente in vacuo para proporcionar um catalisador em suporte de fluxo livre.

EXEMPLO 11

Utilizaram-se 500 mg do catalisador em suporte do exemplo 10 para polimerizar étileno, num processo semelhante ao do exemplo 1, com exceção de que se pressurizou a autoclave a 400 psig com étileno e se aqueceu a 80°C. A produção de poli-étileno granular, de fluxo livre foi de 132g.

Embora esta invenção tenha sido descrita com referência às suas formas de realização preferidas, os especialistas, depois da leitura desta descrição, podem notar as modificações e alterações que não se afastam do âmbito e espírito desta invenção como atrás descrita ou reivindicada adiante.

EXEMPLO 12

Fez-se uma massa pastosa de sílica Davison (1 g) em pentano e tratou-se com 1 ml de solução de tri-etil-alumínio em hexano. Separou-se o suporte do líquido por decantação, lavou-se duas vezes com pentano e secou-se por vácuo.

Aqueceu-se tetraquis-(penta-fluoro-fenilo)boro de N,N-di-metil-anilínio (30 mg) em tolueno para produzir uma solução homogênea. Adicionou-se a solução quente, gota a gota, ao suporte preparado como atrás descrito. removeu-se o solvente, no vácuo, para proporcionar um material em suporte de fluxo livre.

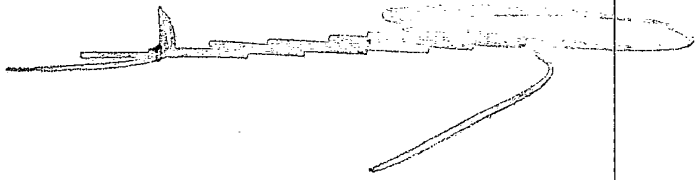
Fez-se uma massa pastosa deste material de suporte em 10 ml de pentano. A este adicionou-se gota a gota, 10 ml de uma solução de pentano contendo 15 mg de rac-di-me tilsilil-bis-(tetra-hidro-indenil)-zircônio-di-metilo. Depois de agitação à temperatura ambiente, durante 15 minutos, removeu-se o solvente, sob vácuo, para proporcionar um catalisador em suporte de fluxo livre.

EXEMPLO 13

Injectou-se o catalisador do exemplo 12 (387 mg) por meio de azoto a pressão elevada, num autoclave de aço inoxidável de 1 litro, que tinha sido previamente lavado com azoto, contendo 300 ml de propileno desoxigenado, seco a 40°C. Depois de 20 minutos, a produção dos conteúdos isolados de propileno isostático foi de 101,7 g.

EXEMPLO 14

Fez-se uma massa pastosa, de sílica Davison 948 (3 g), desidratada a 800° com uma purga de azoto,



em pentano e tratou-se com 8 ml de uma solução 1,5 M de tri-alumínio em hexano. Separou-se o suporte do líquido por decantação, lavou-se seis vezes com pentano, e secou-se sob vácuo.

Aqueceu-se tetraquis-(penta-fluoro-fenil) boro de N,N-di-metil-anilínio (96 mg) em 30 ml de tolueno quente, para proporcionar uma solução homogênea. Adicionou-se a solução aquecida, gota a gota, a uma massa pastosa tolueno do suporte preparado como atrás descrito. Removeu-se o solvente, sob vácuo, com aquecimento suave para proporcionar um material, em suporte, de fluxo livre.

Fez-se, de novo, uma massa pastosa do material em suporte, em pentano. A este adicionou-se gota a gota, 20 ml de uma solução de pentano contendo 48 mg de bis(ciclo-penta-di-enil)-háfnio-di-metilo. Depois de agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos, removeu-se o solvente, sob vácuo, para proporcionar um catalisador em suporte de fluxo livre.

EXEMPLO 15

Injectou-se o catalisador do exemplo 14 (100 mg) com 100 ml de hexano num autoclave de aço inoxidável de 1 litro, que foi previamente lavada com azoto, contendo 300 ml de hexano desoxigenado, seco e pressurizada com 200 psi de etileno a 60°C. Depois de 20 minutos arrefeceu-se os conteúdos por filtração. A produção de poli-etileno linear foi de 78,7 g.

REIVINDICAÇÕES

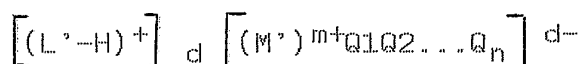
- 1ª -

Processo para a preparação de catalisadores iónicos em suportes, caracterizado por:

- a) se combinar, num solvente ou diluente
 - i) pelo menos um componente metalloceno constituído por um composto bis(ciclo-pentadienil)metal contendo pelo menos um ligando hidrolisável o qual reagirá irreversivelmente com pelo menos um ligando contido no referido composto metálico sendo o referido metal seleccionado entre o grupo constituído por titânio, zircónio e hafnio
 - ii) pelo menos um componente activador constituído por um catião susceptível de ceder um protão e um anião, sendo o referido anião um complexo de coordenação simples constituído por uma diversidade de radicais lipofílicos covalentes coordenados e protegendo um átomo de um metalóide ou um metal suportando uma carga central, sendo o referido anião volumoso, lábil e susceptível de estabilizar o catião metálico formado como resultado de reacção entre os dois, e
 - iii) um material de suporte do catalisador em suspensão num solvente adequado; e
- b) se formar assim o catalisador em suporte como uma pasta fluída ou um sólido fluído livremente.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido componente activador ser representado pela seguinte fórmula geral:



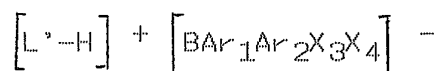
- 39 -

em que L' representa uma base de Lewis neutra; H representa um átomo de hidrogénio; $[L'-H]^+$ representa um ácido de Bronsted; M' representa um metal ou metalóide seleccionado entre os grupos abrangidos pelos Grupos V-B a V-A da Tabela Periódica dos Elementos; isto é, Grupos V-B, VI-B, VIII, I-B, II-B, III-A, IV-A e V-A; Q_1 a Q_n são seleccionados, independentemente entre o grupo constituído por radicais hidreto, radicais di-alquil-amido, alcóxido e radicais arilóxido, hidrocarbilo e hidrocarbilo substituído e radicais organometalóides e qualquer um, mas não mais do que um, de Q_1 a Q_n remanescentes, independentemente, seleccionado entre os radicais seguintes:

m representa um número inteiro de 1 a 7; n representa um número inteiro de 2 a 8; e $n-m=d$.

- 3a -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido componente activador ser representado pela seguinte fórmula geral:



em que L' representa uma base de Lewis neutra; H representa um átomo de hidrogénio; $L'-H^+$ representa um ácido de Bronsted; B representa boro num estado de valência 3; Ar_1 e Ar_2 são radicais hidrocarbonetos aromáticos ou aromáticos substituídos iguais ou diferentes, sendo os referidos radicais opcionalmente ligados um ao outro através de um grupo de ligação estável; e X , X_3 e X_4 são independentemente, seleccionados entre o grupo constituído por radicais hidreto, halogeneto, hidrocarbilo e hidrocarbilo substituído e organometalóides.

- 4a -

Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o referido composto bis(ciclopentadienil) metal ser representado por uma das seguintes fórmulas gerais:

1. $(A-Cp)MX_1X_2$
2. $(A-Cp)MX'_1X'_2$
3. $(A-Cp)ML$
4. $(Cp^*)(CpR)MX_1$

em que M representa um metal seleccionado entre o grupo constituído por titânio, zircónio e hafnio;

(A-Cp) é constituído por (Cp)(Cp*) ou Cp-A'-Cp* e Cp e Cp* são radicais ciclopentadienilo eventualmente substituídos iguais ou diferentes;

A' representa um grupo de ligação covalente; L representa um ligando arina, olefina ou diolefina; X₁ e X₂ são independentemente, seleccionados entre o grupo constituído por radicais hidreto, hidrocarbilo, hidrocarbilo substituído e organometálicos; X'₁ e X'₂ são juntos e ligados ao átomo metálico para formar um ciclo metálico, no qual o átomo metálico, X'₁ e X'₂ formam um anel hidrocarbocíclico contendo entre cerca de 3 e 20 átomos de carbono; e R representa um substituinte num dos ciclopentadienilo que também está ligado ao átomo metálico.

- 5a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido suporte ser seleccionado entre alumina, sílica, alumina-sílica, talco, magnésio, zircónio, titania, poliolefinas finamente divididas ou suas misturas.

- 6a -

Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido suporte ser alumina, sílica ou suas misturas.

- 41 -

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o metaloceno ser bis(ciclopentadienil) zircônio dimetilo ou bis(ciclopentadienilo)hafnio dimetilo; o activador ser N,N-dimetilanilínio tetraquis(pentafluorofenil) boro; e o suporte ser alumina ou sílica.

- 8ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se fazer reagir pelo menos um metaloceno com pelo menos um componente do activador num solvente ou diluente e se fazer contactar o produto directo ou o produto de decomposição do referido produto directo num solvente adequado com um material de suporte de catalisador e formando-se assim o catalisador em suporte como uma pasta fluída ou um sólido fluindo livremente.

- 9ª -

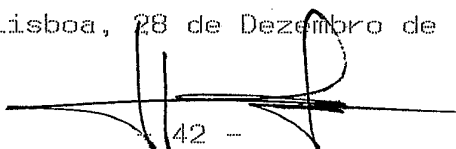
Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente activador ser dissolvido num solvente aromático e por o suporte ser uma pasta fluída aí dentro e por se deixar reagir, por se fazer então contactar com o componente de activador em suporte com o componente metaloceno num solvente alifático.

- 10ª -

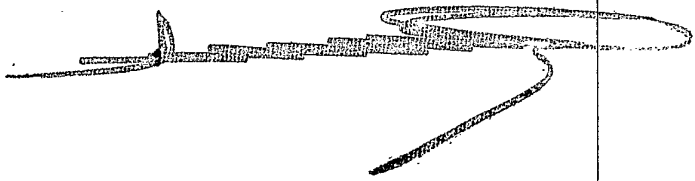
Processo para a preparação de um catalisador, caracterizado por se incorporar um catalisador iónico em suporte quando preparado de acordo com a reivindicação 1.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente norte-americano apresentado em 2 de Janeiro de 1990, sob o número de série 459,921.

Lisboa, 28 de Dezembro de 1990



42 -



RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADORES IÔNICOS EM SUPORTES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de catalisadores iônicos em suportes, que compreende:

- a) combinar-se, num solvente ou diluente
 - i) pelo menos um componente metalloceno constituído por um composto bis(ciclo-pentadienil)metal contendo pelo menos um ligante susceptível de reagir com um protão, sendo o referido metal seleccionado entre o grupo constituído por titânio, zircónio e hafnio
 - ii) pelo menos um componente activador constituído por um catião susceptível de ceder um protão e um anião, sendo o referido anião um complexo de coordenação simples constituído por uma diversidade de radicais lipo-fílicos covalentes coordenados e protegendo um átomo de um metalóide ou um metal suportando uma carga central, sendo o referido anião volumoso, lábil e susceptível de estabilizar o catião metálico formado como resultado de reacção entre os dois, e
 - iii) um material de suporte do catalisador em suspensão num solvente adequado; e
- b) recuperar-se o catalisador em suporte como uma pasta fluída ou um sólido fluído livremente.